

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 57-108292  
(43)Date of publication of application : 06.07.1982

(51)Int.Cl. C25D 5/48  
// C23F 17/00

(21)Application number : 55-182112 (71)Applicant : NIPPON KOKAN KK <NKK>  
(22)Date of filing : 24.12.1980 (72)Inventor : HARA TOMIHIRO  
OGAWA MASAHIRO  
YAMASHITA MASAAKI  
TSUKADA MASAKAZU

**(54) COMPOSITE COATED STEEL PLATE WITH SUPERIOR CORROSION RESISTANCE, COATING ADHESION AND CORROSION RESISTANCE AFTER COATING**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To enhance the corrosion resistance and adhesion of a steel plate plated with Zn, Al or the like by forming a 2-layered coat composed of a chromate coat and a coat of composite org. silicate resin or the resin contg. alkoxide chelate compound.

**CONSTITUTION:** A steel plate is plated with Zn, a Zn alloy or Al, and the plated surface is subjected to chromate treatment. On the resulting chromate coat a coat of composite org. silicate resin consisting of silica sol and org. resin or a coat of said silicate resin contg. alkoxide chelate compound is laid to form a 2-layered coat. Thus, a steel plate with superior corrosion resistance and adhesion is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭57-108292

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 5/48  
# C 23 F 17/00

識別記号 庁内整理番号  
6575-4K  
6441-4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)7月6日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 耐食性、塗料密着性、塗装耐食性のすぐれた  
複合被覆鋼板

⑯ 特 願 昭55-182112  
⑰ 出 願 昭55(1980)12月24日  
⑱ 発 明 者 原富啓  
横浜市旭区東希望ヶ丘71-18  
⑲ 発 明 者 小川正浩  
横浜市戸塚区小菅ヶ谷町2828-  
9

⑲ 発 明 者 山下正明  
横浜市保土ヶ谷区常盤台363番  
地  
⑲ 発 明 者 塚田雅一  
横浜市港北区綱島東3-2-30  
⑲ 出 願 人 日本鋼管株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目1  
番2号  
⑲ 代 理 人 弁理士 吉原省三 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性、塗料密着性、塗装耐食性のすぐ  
れた複合被覆鋼板

2. 特許請求の範囲

1. 亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板、  
アルミニウム<sup>メッキ鋼</sup>板等の表面にクロメート皮膜と  
更にその上にシリカゾルと有機樹脂とからな  
る複合有機シリケート樹脂皮膜の2層皮膜を  
形成してなることを特徴とする耐食性、塗料  
密着性、塗装耐食性のすぐれた複合被覆鋼板。
2. 亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板、  
アルミニウム<sup>メッキ鋼</sup>板等の表面にクロメート皮膜と  
更にその上にシリカゾルと有機樹脂とからな  
る複合有機シリケート樹脂にアルコキシドヤ  
レート化合物を含有させた皮膜の2層皮膜を  
形成してなることを特徴とする耐食性、塗料  
密着性、塗装耐食性のすぐれた複合被覆鋼板。

3. 発明の詳細な説明

この発明は亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛メ

ッキ鋼板及びアルミニウム<sup>メッキ鋼</sup>板等を素材とする  
複合被覆板に関し、耐食性及び塗料密着性、  
塗装耐食性に優れた性能をもつ鋼板を提供す  
ることを目的とする。

亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板及  
びアルミニウム<sup>メッキ鋼</sup>板の防錆処理として、従来よ  
りクロメート処理を施したものが多く用いら  
れてきている。しかし、その目的の多くは鋼  
板製造後から需要化が使用するまでのいわゆ  
る一次防錆用としてであり、その耐食性も  
24~48時間程度の塩水噴霧試験で白錆が  
発生してしまうようなものでしかなかった。  
そのため長期間にわたって苛酷な腐食環境下  
にみられる様な製品では10μ以上の塗装を施  
すことで腐食を防止するしかなかった。しか  
し近年石油製品の値上がりが激しく、このよう  
な塗料を用いずに単に表面処理を施しただけ  
で優れた耐食性を有する製品の開発が望まれ  
ている。

これに応えるにはクロメート処理によるも

のが最適と考えられ、事実塗装型クロメート処理技術の発展としてクロメート処理液中に各種バインダを添加することによつて耐食性を向上させた製品が開発されている。しかしこの場合でもその耐食性は塩水噴霧試験でせいぜい200hr程度の耐白錆性しかなく、塗料にかわるべき防食性能を得ていないのが実情である。

また製品の美観上の問題から塗装が施される場合でも、塗料のグレードダウンや塗膜厚の軽減により塗料のコストダウンを実施する場合があり、この場合には高度の耐食性の他に塗料密着性、塗装耐食性に難点があるか、これらの性能がバランス良く満たされていることが必要である。

しかしながら、これらの条件をすべて満足するクロメート処理製品の開発は未だなされておらず、高度の耐食性を有していても塗料密着性、塗装耐食性に難点があるか、或いは逆に塗料密着性はすぐれていても高度な耐食

性は有していない等の問題があり、完全といえる製品は未だみることができない。

これらの例を述べるならば、まず反応型クロメートにより高度の耐食性を得ようとするものではユニクロム処理として知られるものがある。これはクロム酸及び硫酸からなる処理液中に長時間メッキ鋼板を浸漬することにより金属クロム量として500~700mg/m<sup>2</sup>程度のクロメート皮膜を形成させるものである。しかしこのような処理は浸漬時間が長いこと、処理液の老化が激しいこと等の欠点があるため、ストリップコーティング技術として用いるには全くそぐわない技術である。またクロメート皮膜が厚いため、割れ易く塗料密着性に難点が認められる。反対に、クロメート皮膜を100mg/m<sup>2</sup>程度に減少させるならば、皮膜割れは防げるものの、耐食性は100hr程度のものになり高度の耐食性を有しなくなる。

次に塗布型クロメート処理では、バインダを用いることによりバインダ中に多量のクロ

ムを固定し、バインダにより皮膜割れを防ぐとするものもあるが、処理液がゲル化しやすかつたり、ゲル化しない場合でも厚膜であるため乾燥には特別の方法を必要とする等の欠点がある。

近年これらの欠点を防ぐ目的から、2層処理により2層皮膜を形成させたものが提案されている。即ち、まず第1層目に短時間で薄いクロメート皮膜を形成させ、第2層目に無機又は有機物を塗布して皮膜を形成させ、この第2層皮膜により第1層のクロメート皮膜を保護しようとするものである。無機物を用いるものとしては、特開昭50-9545号、特公昭53-19981号に示されるように第1層として電解クロメート皮膜、第2層としてクロム酸及びシリカゾルからなる処理液を塗布、乾燥して皮膜を形成させたものがある。しかしこれらは第2層の塗膜厚を厚くすることにより高度の耐食性が得られるものの、厚いシリカ層の皮膜のため剥離しやすく加工後の耐

食性に欠け、また塗料とシリカゾルとの密着性が悪いため塗装下地として用いることは困難である。

第2層に有機樹脂を用いた例では特公昭52-35620号に示されるように第1層にクロム水和酸化物層を、第2層に水溶性有機樹脂層を形成したものがあるが、ここで提案されている有機樹脂層ではそれ程の効果が望まれない。これは第2層の有機樹脂中の官能基が水を呼びやすいことから、高度の耐食性を得ることができないためである。また第2層を1μ程度に増大させたとしても高度の耐食性は得られない上、熱風乾燥程度では完全に皮膜が乾燥しないため特別の装置が必要である等の問題が認められる。

更に第1層にクロメート皮膜を第2層に有機樹脂皮膜を形成したものが特公昭49-36100号、特公昭50-18455号、特公昭49-4611号、特公昭49-1986号等により提案されている。しかしこれらはいずれも第2層の有機

樹脂中の官能基が水を呼び易いことから高度の耐食性を得ることは出来ない。これらはむしろその官能基を利用した塗装下地としてのみ有効であると考えられる。

以上のように第2層に無機又は有機物を形成したものは耐耐食性、塗料密着性のいずれかには効果があるものの双方を満足し得るものではない。そこで無機物と有機物とを混合させたものを第2層として形成させることも考えられるが、この場合単に混合しているというだけであり逆に単独で用いた場合の性能を損なう場合が多い。

以上述べたように塗装下地であつてかつ高度の耐食性を有するクロメート処理鋼板を得ることは困難であるのが現状である。

本発明はこのような従来技術の現状を打破するためになされたもので、亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板等を基材とし、この表面にいわゆる反応型または塗布型のいずれかのクロメート処理を行つて

くは20~35%であることを主成分とするものであつて、これに適量の重金属イオン、たとえば $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等と他の硫酸と又はリン酸、弗酸等を加えても良い。

主成分のうちクロム化合物については金属クロム量に換算して、1g/L未満では短時間で所定のクロメート皮膜を得ることは困難であり、また100g/Lをこえると浴安定性を著しく阻害する。

硫酸について言えば、0.2g/L未満では短時間で所定のクロメート皮膜を得ることは難しく、かつ均一処理性も悪くなる。また20g/L以上では亜鉛のエツチング速度が早すぎて好ましくない。

全クロム量に対する $Cr^{3+}$ の割合としては、50%をこえると浴安定性が悪く、ゲル化しやすくなりかつ無塗装での耐食性も低下して、所定のクロメート皮膜量があつても高度の耐食性は得られない。

この主成分の他に添加し得る $Zn^{2+}$ 等の重金

### 特開昭57-108292(3)

クロメート皮膜の第1層を形成し、更にその上にシリカゾルと有機樹脂とを反応結合させた複合有機シリケート樹脂皮膜の第2層を形成させ、これら第1層と第2層の相互の効果により優れた塗料密着性、塗装耐食性及び高度の耐食性を有する鋼板を実現したものである。このうち第1層、第2層のいずれが欠けても望まれる性能を得ることができない。

第1層のクロメート皮膜を形成するクロメート処理としては、それ自体公知のクロメート処理によつても良いが、クロム付着量として10~150mg/m<sup>2</sup>、望ましくは40~100mg/m<sup>2</sup>の皮膜を形成する必要がある10mg/m<sup>2</sup>以下では不均一になり、150mg/m<sup>2</sup>以上では溶液の老化とコスト高で望ましくない。具体的例をあげるならば、まず反応型クロメート処理液の組成としては、金属クロム換算で1~100g/Lの水溶性クロム化合物と、0.2~20g/Lの硫酸から成りかつ全クロム中の3価クロムの含有量が50%重量以下、好まし

くとしての役割は、処理液の処理性を向上させるものであつて、その添加量は主成分の割合によつて適当に決めて良い。

次に塗布型クロメート処理液の具体例としては、上記反応型クロメート処理液中に分子中に多量のカルボキシル基を含有する水溶性でかつ上記反応型クロメート処理と相容のある有機高分子樹脂を添加し、pHを2.0~3.5に調整したものがあげられる。この有機高分子としては、平均分子量1000~500,000であることが好ましい。その添加量としては樹脂分に換算して0.02~30g/Lの範囲で選定する。0.02g/L未満では皮膜を形成した際、クロムを完全にその皮膜中にトラップできず、また30g/Lを越えると浴の安定性が悪くなる。pH2.0以下では反応型クロメート処理の性格が強く、pH3.5以上では浴安定性が損われる。

いずれにしても第1層のクロメート皮膜のクロム量としては10~150mg/m<sup>2</sup>あれば良い。但し、第2層の処理液を塗布した際、第

1層からのクロムの溶出があつてはならない。なぜならば、もし第2層処理時に複合有機シリケート樹脂液中に第1層からの溶出成分が流入すれば樹脂液のバランスがくずれてしまい、甚しい場合には処理液のゲル化を招くからである。したがつて第1層処理後、強制乾燥、水洗等を行い、これにより第1層からの成分の流出を防ぐことが必要である。

複合有機シリケート樹脂とは、水分散性シリカを必須成分とし、これに分子内にヒドロキシル基を含有する水溶性ないしは水分散性の有機高分子樹脂（たとえばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、アンブ、ポリエステル、アルキッド、エポキシエステル系、アクリル共重合体等の樹脂）をシラン化合物の存在下で反応結合させた樹脂の1種または2種以上を混合させたものである。ここでいうシリカとは、いわゆるシリカゾルであつて粒子径7~100 $\mu$ 好ましくは10~50 $\mu$ のものを使用する。また使用す

る樹脂としては、シリカと反応結合すれば、いずれの樹脂でも良い。更に上記の樹脂骨格中に電子線、紫外線硬化型の官能基を導入しても良い。

ここで用いたシラン化合物の役割は、上述のシリカと有機樹脂との複合化の際、触媒として作用するとともに、両者の架橋剤及び第1層のクロメート処理皮膜との架橋剤とし重要な作用をはたすもので、それ自体市販のものを用いて良い。

シリカ複合体における水分散性シリカと、水溶性もしくは水分散性の有機樹脂との配合割合は、固形分の重量百分比で5:95から95:5でなければならない。この比率以下では第1層のクロメート皮膜上に塗布しても高度の耐食性は得られず、またこれ以上では良好な塗料密着性が得られない。またシラン化合物の添加割合は、シリカ及び有機樹脂の固形分総重量に対して0.5~1.5%、好ましくは1~1.0%であり、0.5%未満ではクロ

メート皮膜との架橋が望まれず、また1.5%以上ではこの効果が更に著しく向上することは認められない。

更に上記の複合有機シリケート処理液中にアルコキシドキレート化合物を添加すれば、その耐食性能はより向上する。アルコキシドキレート化合物とは、 $R_1MR_2'$ 、 $RMR_3'$ 、 $MR_4'$ 、 $R_3MR'$ のいずれかの構造をもつものであつて、 $R$ はアリル又はアリール基であり、さらにには側鎖にアミノ又はメルカプト基等を持つたもので良い。 $M$ はチタニウム、ジルコニウム、又はアルミニウムであり、 $R'$ は通常カーボン数で1~8のアルコキシ基又は2~10のアルコキシアルコキシ基に、ジカルボン酸類、オキシカルボン酸類、シクトン、エステル、アルカノールアミン類等をリガンドとして結合せしめたものである。

複合有機シリケート樹脂に対するアルコキシドキレート化合物の添加比率としては、固形分として97:3から80:20である。

これ以下では、硬化皮膜中に残存するフリーのヒドロキシル基が多量であるため、耐食性、耐水性を十分に高めることが出来ず、これ以上ではアルコキシドキレート化合物自体の縮合が優先するため均一な皮膜の形成が困難である。

更に複合有機シリケート樹脂、アルコキシドキレート化合物の混合液に、モリブデン、タングステン、バナジウム、錫、ホウ素、ケイ素の酸素酸又はこれらの塩を少なくとも一種以上添加すれば耐食性がより向上することが見出された。これらの酸素酸又はその塩を添加する場合、アルコキシドキレート化合物との和が、複合有機シリケート樹脂に対して固形分換算で10%以下、好ましくは0.3~5%、かつアルコキシドキレート化合物に対しては95:5~5:95好ましくは80:20~20:80の範囲で効果がある。これ以上の添加を行つた場合には処理液の安定性が損われる危険性がある。

また複合有機シリケート樹脂が、ポリビニルアルコール類とシリカゾルとの反応物からなる場合には、アルコキシドキレート化合物とともに、銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、コバルト、及びニッケルの水溶性塩（たとえば塩化亜鉛）、又は配位化合物（例えばエチレンジアミンテトラ酢酸亜鉛塩）を一種以上添加することによつて、塗膜の乾燥性を向上させることができる。その添加量としては複合有機シリケート樹脂に対して、0.3～5重量%が好ましく、これ以上では組成物の安定性が損われる危険性がある。

更に、紫外線又は電子線硬化型の樹脂を用いる場合には、酸化亜鉛、アナターゼ型酸化チタン、チタン酸等の光増感剤に、モリブデン、タンダステン又はバナジウムからなる酸素酸（たとえば三酸化バナジウム）、又はその塩（たとえばオルソバナジウム酸リチウム）を用いることによつて複合有機シリケート樹

脂塗膜の硬化が促進される。これは照射により三者の間で酸化還元反応が起り、樹脂中の官能基と、反応によつて生成したカチオン性アコ化合物とが塩結合ないしは配位性結合をおこすためである。その添加量としては一般に酸素酸またはその塩では樹脂に対して0.1～6重量%、光増感剤では酸素酸又はその塩に対して30～200%である。

次に第1層のクロメート皮膜と、第2層の複合有機シリケート樹脂皮膜厚の關係について述べる。第1層のクロメート付着量と第2層の膜厚との間には図面に示すような相關關係があり、第1層のクロム付着量10～150mg/cm<sup>2</sup>に対し、第2層の皮膜厚さとしては、0.04～4μmが必要である。従つて所定の耐食性を求めるにはこの關係に基づき、第1層のクロム付着量と第2層の膜厚とを選択する必要がある。たとえば500hrの耐食性を求めるには、第1層のクロム付着量を40mg/cm<sup>2</sup>とすれば第2層の膜厚は1.5μm以上、また150mg/cm<sup>2</sup>では

0.4μm以上が必要である。一般的に実用上クロム付着量10～150mg/cm<sup>2</sup>に対して第2層の皮膜厚を0.4～4μmとするのが望ましい。これは製品の製造上の理由によるもので、第2層の膜厚を0.4μm以下とした場合には図面のグラフからわかるようにクロム付着量の増大が必要とされるため、クロメート処理の老化が激しく、また4μm以上ではクロメート処理液の老化に対しては有利であるものの、コスト高となり通常行われている条件下での溶媒が困難となるためである。

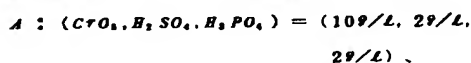
しかし、それほど高度の耐食性を必要としない場合には、第1層のクロム付着量10～150mg/cm<sup>2</sup>に対し、第2層の膜厚を0.4μm未満0.01μm以上としても良い。この場合望まれる耐食性を与える両層の條件は図面のグラフを審みかえることにより明らかになる。すなわち目標とする耐食時間を与えるクロム付着量と第2層の膜厚とを縦横軸にプロットしなせば良い。これによれば、たとえば200hr

の耐食性を与えるには、第2層の膜厚0.1μmに対して第1層のクロム付着量50mg/cm<sup>2</sup>、0.02μmに対して80mg/cm<sup>2</sup>とすれば良いことがわかる。

第1層の付着量と第2層の皮膜厚との關係は上記の通りであるが、いずれにしてもクロメート皮膜及び複合有機シリケート皮膜の2層構造をとることが必要であり、このような2層構造としない場合には高度の耐食性を得ることは出来ない。

次に実施例を示す。

下掲表に示すように種々の異なる第1層のクロメート付着量と第2層の膜厚とを有する本発明鋼板1～16につき白錆発生と塗料密着性及び塗膜耐食性試験を行つた。その結果を比較鋼板17～25との対比で示す。なお第1層のクロメート処理液としては、



B :  $(CrO_3, H_2SO_4, Cr^{3+}, Zn^{2+}) = (10g/L, 2g/L, 2g/L, 3g/L)$ 、

C : B に分子量約 10 万のポリアクリル酸を 2 g/L 添加、アンモニア水により pH を 3 に調整したもの

の 3 種を代表として使用した。

また複合有機シリケート処理液としては、

a : 有機樹脂としてアクリル共重合体とエポキシ樹脂とが 70 : 30 の比の混合物に対してシリカゾルを 60 : 40 の比になるように反応結合したもの、

b : アルコキシドキレート化合物として、ブチルチタネートとトリエタノールアミンとを反応して得られた 3 官能基型ジブチルチタネートを a に対して 10 : 90 の重量比に添加したもの

を代表として用いた。但し処理液がこれらのものに限定されないことは言うまでもない。

素材としては片面 10 g/m<sup>2</sup> の亜鉛付着量を有する電気亜鉛メッキ鋼板を使用した。これ

は他の合金化亜鉛メッキ鋼板又はアルミニウム鋼板であつても良い。

処理工程は下記に従つた。

弱アルカリ脱脂→水洗→絞り→反応型クロメート処理→絞り→水洗→乾燥→複合有機シ  
(A, B)

リケート塗布→乾燥。

弱アルカリ脱脂→水洗→絞り→塗布型クロメート処理→強制乾燥→複合有機シリケート  
(C) (a, b)

塗布→乾燥。

下掲表から、本発明鋼板 No 1 ~ No 16 が従来の比較鋼板 No 17 ~ No 25 に比べて格段の耐食性を有していることがわかる。また塗料密着性においても従来のリン酸塩処理 (比較鋼板 No 23) と比較してすぐれていることが示されている。

比較鋼板 No 24 はクロメート処理を行わず複合有機シリケート樹脂皮膜のみを形成させたもの、また比較鋼板 No 25 はリン酸塩処理後複

合有機シリケート樹脂皮膜を形成させたものである。比較鋼板 No 24 は塗料密着性に関しては本発明鋼と同様に優れているが、耐食性及び塗料耐食性に劣っている。また比較鋼板 No 25 は耐食性及び塗料密着性が十分ではなく、また塗料耐食性が劣る。

No.	第一層クロマト 処理液	クロム付着量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	第二層複合有機 シリケート処理液	第二層膜厚 ( $\mu$ )	白解発生まで の時間 (hr)	塗 料 密 着 性			塗膜耐食性 <sup>5)</sup> 片割剝離率(%)
						着量 <sup>2)</sup>	着量目エリクセン <sup>5)</sup>	デュボン衝撃 <sup>4)</sup>	
1	A	20	a	1	200	◎	◎	◎	1
2	"	"	"	4	650	◎	◎	◎	0.5
3	B	"	"	1	200	◎	◎	◎	1
4	"	"	"	4	650	◎	◎	◎	0.5
5	"	"	b	1	750	◎	◎	◎	1
6	"	"	"	4	800	◎	◎	◎	0.5
7	A	70	a	0.4	350	◎	◎	◎	1
8	"	"	"	1	500	◎	◎	◎	0.5
9	"	"	"	1.5	700	◎	◎	◎	"
10	"	"	b	0.4	400	◎	◎	◎	0.7
11	"	"	"	1	600	◎	◎	◎	0.5
12	"	"	"	1.5	900	◎	◎	◎	"
13	B	"	a	0.4	350	◎	◎	◎	0.7
14	"	"	b	"	400	◎	◎	◎	0.6
15	C	"	"	"	400	◎	◎	◎	1
16	A	150	a	"	500	◎	◎	◎	"
17	"	20	—	—	<24	×	×	×	5
18	"	70	—	—	80	×	×	×	5
19	B	20	—	—	<24	×	×	×	5
20	"	70	—	—	80	×	×	×	5
21	C	20	—	—	<24	△	×	△	4
22	"	70	—	—	80	△	×	△	4
23	リン酸塩処理	—	—	—	<72	◎	○	○	5
24	—	—	a	1	<24	◎	◎	◎	5
25	リン酸塩処理	—	a	1	<120	◎	○	○	5

注 1) メラミンアルキッド系塗料 (塗膜厚 50  $\mu$ )

2) 1 ㎝四方のマス目がタテ、ヨコ10ケずつ

3) 注2) を実施後5%押出し、

4)  $1/2$  のポンチにて1号のおもりを 50 cm  
の高さから落下

5) 注1) の塗料を使用、クロスカットを入れ、  
SST に 360 Hr かけ、テープ剥離。

### 重料密着性評価基準

(c) … 加工後のテープ剥離による和離が全く認められない。

○… 　　、 　　とく若干認められる。

△... 約40%認められる。

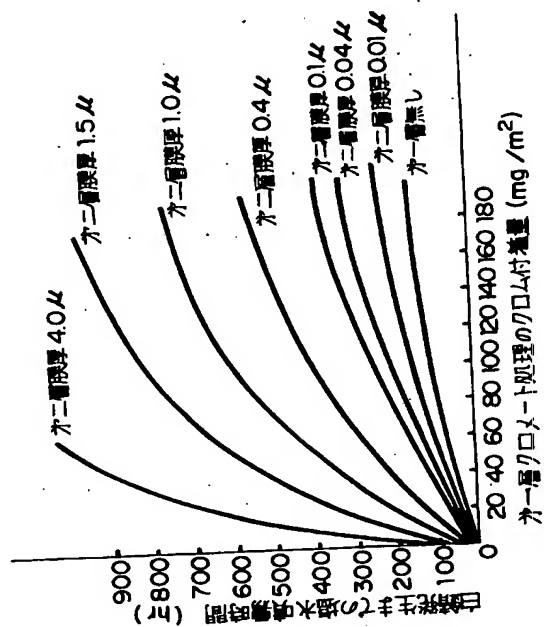
約40%以上認められる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面はクロム付着量及び第2層膜厚と耐食性との関係を示すグラフである。

特許出人 日本鋼管株式会社

啓 富 殿 者 明 發





# 手続補正書(自発)

昭和56年1月7日

特許庁長官 島田 崇樹 殿  
(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示  
昭和55年特許願第182112号
2. 発明の名称  
耐食性、塗料密着性、塗装耐食性の優れた複合被覆鋼板
3. 補正をする者  
事件との関係 出願人  
(412) 日本鋼管株式会社
4. 代理人  
東京都中央区銀座3丁目5番12号  
エプソンビル 電話(152) 4031 (代り)  
(6824) 吉原省三
5. 補正命令の日付  
昭和 年 月 日
6. 補正の対象  
{ 明細書の発明の詳述を説明の欄  
②面、簡単な発明の概要  
③面(第1回、第2回) }
7. 補正の内容  
別紙のとおり

板、亜鉛-鉄合金化メッキ鋼板、亜鉛-ニッケル合金化メッキ鋼板、亜鉛-マンガン合金化メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板を用いることができる。また近年普及しつつある上記メッキを2層以上施した複合メッキ鋼板であつても良い。亜鉛-鉄合金化メッキ鋼板を用いる場合、メッキにおけるPb含有量は5~50%、望ましくは10~30%とする。この範囲外では耐食性、塗装性が劣化するからである。また亜鉛-ニッケル合金化メッキ鋼板を用いる場合、メッキにおけるNi含有量は5~20%、望ましくは12~18%とする。5%未満では耐食性能が悪くなり、また20%を超えるとコスト高となり実用的でないためである。』

4. 同書第12頁18行目に「添加割合」とあるを「添加量」と訂正する。
7. 同書第12頁19行目から20行目にかけて「図形分能重量に対して——であり、」

特開昭57-108292(8)

## 補正内容

1. 本願明細書第1頁20行目に「亜鉛メッキ鋼板、」とある次に「Zn-Fe、又はZn-Mn等の」と加入する。
2. 同書第2頁1行目に「アルミニウムメッキ鋼板等」とある次に「或はこれらのメッキを多層に形成した複合メッキ鋼板」と加入する。
3. 同書第2頁8行目に「アルミニウムメッキ鋼板」とある次に「或は複合メッキ鋼板」と加入する。
4. 同書第7頁18行目を以下のように訂正する。  
「亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル、或は亜鉛-マンガン等の合金化亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板等、更にはこれらのメッキを多層に形成した複合メッキ鋼板を」
5. 同書第8頁8行目と9行目の間に以下のように入力する。  
「炭素メッキ鋼板としては、亜鉛メッキ鋼

とあるを「図形分能重量の0.5~15wt%、好ましくは1~10wt%であり、」と訂正する。

8. 同書第13頁19行目末尾から20行目にかけて「図形分として」とあるを「図形分重量比で」と訂正する。
9. 同書第14頁7行目から20行目迄を以下のように訂正する。

「なおアルコキシドキレート化合物は自己重合して経時的に増粘し、ひいては複合有機シリケート樹脂処理液の粘度が増大するため、日数が経つと塗布しにくくなる。

この欠点を防ぐためにはアルコキシドキレート化合物にかえて、複合有機シリケート樹脂処理液にモリブデン、タングステン、バナジウム、錫、ホウ素、ケイ素の酸素酸及び/又はこれらの塩を少なくとも一種以上添加すれば良い。この添加により増粘を起さず加強することができる。

上記酸素酸及び/又は塩の添加割合は図形

分比で複合有機シリケート樹脂の10wt%以下、望ましくは0.3~5wt%とする。10wt%を超える添加を行つた場合、処理液の安定性が損われる危険性がある。

更に上記アルコキシドキレート化合物と、モリブデン、タングステン、バナジウム、錫、ホウ素、ケイ素の酸素酸及び/又はこれらの塩の中1種又は2種以上をともに添加しても良い。この場合これらの酸素酸及び/又はその塩とアルコキシドキレート化合物との和が、複合有機シリケート樹脂に対して固形分重量比で10wt%以下、好ましくは0.3~5wt%、かつアルコキシドキレート化合物：酸素酸又は塩=95:5~5:95好ましくは80:20~20:80の範囲で効果がある。これ以上の添加を行つた場合には処理液の安定性が損われる危険性がある。」

10. 同書第15頁11行目に「0.3~5%」とあるを「固形分比で0.3~5wt%」と訂正す

るを「120 $\mu$ /m<sup>2</sup>」と訂正する。

17. 同書第18頁14行目に「No.1~16」とあるを「No.1~37」と訂正する。

18. 同書第18頁16行目に「No.17~25」とあるを「No.38~53」と訂正する。

19. 同書第19頁9行目と10行目に「比」とあるを「固形分重量比」と訂正する。

20. 同書第19頁12行目冒頭に「b:」とある次に「処理液aに」と加入する。

21. 同書第19頁16行目冒頭に「重量比に」とあるを「固形分重量比で90:10」と訂正する。

22. 同書第19頁16行目と17行目の間に以下のように入挿する。

「c: 処理液aにメタバナジウム酸アンモニウムを固形分重量比で100:1添加したもの」

23. 同書第19頁20行目に「メッキ銅板」とある次に「亜鉛-ニッケル合金化メッキ銅板、電気メッキによる亜鉛-鉄合金化メ

る。

11. 同書第15頁13行目末尾に以下のように加入する。

「また複合有機シリケート樹脂+上記添加物：アルコキシドキレート化合物=97:3~80:20(固形分重量比)とする。」

12. 同書第16頁6行目から8行目にかけて、「その塩では樹脂に対して……その塩に對し」とあるを「その塩は固形分比で有機シリケート樹脂の0.1~6wt%、光増感剤は酸素酸又はその塩の」と訂正する。

13. 同書第16頁12行目に「図面」とあるを「第1図」と訂正する。

14. 同書第17頁19行目から20行目にかけて「プロットしなせば良い。」とある次に「第2図に耐食時間をパラメータとしたグラフを示す。」と加入する。

15. 同書第18頁2行目に「50 $\mu$ /m<sup>2</sup>」とあるを「80 $\mu$ /m<sup>2</sup>」と訂正する。

16. 同書第18頁3行目に「80 $\mu$ /m<sup>2</sup>」とある

「ツヤ銅板」と加入する。

24. 同書第20頁12行目から13行目にかけて「No.16が従来の比較銅No.17~No.25」とあるを「No.37が従来の比較銅No.38~No.53」と訂正する。

25. 同書第20頁16行目冒頭に「23」とあるを「44」と訂正する。

26. 同書第20頁18行目に「No.24」とあるを「No.45」と訂正する。

27. 同書第20頁20行目に「No.25」とあるを「No.46」と訂正する。

28. 同書第21頁2行目に「No.24」とあるを「No.45」と訂正する。

29. 同書第21頁5行目冒頭に「25」とあるを「46」と訂正する。

30. 同書第22頁の表を別紙のように訂正する。

31. 同書第23頁14行目冒頭に「図面は」とあるを「第1図と第2図は」と訂正する。

32. 本願添付図面に「第2図」を追加する。

33. 本願の出願時の図面を別紙添付のよう

『第1図』とする。

No	原 板	クロメート 処 理 液	クロム 付着量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	複合有機 シリケート 処 理 液	第二層 膜 厚 ( $\mu$ )	白錆発生 迄の時間 (hr)	塗 料 密 着 性 <sup>1)</sup>			5) 塗膜耐食性 片割れ面積 (%)
							2) 漆 膜 目	3) 漆 膜 目 エリクセン	4) デムボン 新 薬	
1	電気亜鉛メッキ鋼板	A	20	a	1	200	◎	◎	◎	1
2	◎	◎	◎	◎	4	650	◎	◎	◎	0.5
3	◎	B	◎	◎	1	200	◎	◎	◎	1
4	◎	◎	◎	◎	4	850	◎	◎	◎	0.5
5	◎	◎	◎	b	1	750	◎	◎	◎	1
6	◎	◎	◎	◎	4	800	◎	◎	◎	0.5
7	◎	A	70	a	0.4	330	◎	◎	◎	1
8	◎	◎	◎	◎	1	500	◎	◎	◎	0.5
9	◎	◎	◎	c	◎	600	◎	◎	◎	0.5
10	◎	◎	◎	◎	1.5	700	◎	◎	◎	0.5
11	◎	◎	◎	b	0.4	400	◎	◎	◎	0.7
12	◎	◎	◎	◎	1	600	◎	◎	◎	0.5
13	◎	◎	◎	◎	1.5	900	◎	◎	◎	0.5
14	◎	B	◎	a	0.4	330	◎	◎	◎	1
15	◎	◎	◎	b	◎	400	◎	◎	◎	0.7
16	◎	C	◎	◎	◎	400	◎	◎	◎	0.5
17	◎	A	150	a	◎	500	◎	◎	◎	1
18	Zn-Ni合金化メッキ鋼板	A	70	◎	0.5	800	◎	◎	◎	0.5
19	Ni 12 wt %	◎	◎	◎	1	1000	◎	◎	◎	0.5
20	◎	◎	◎	b	0.5	900	◎	◎	◎	0.5
21	◎	◎	◎	◎	1	1200	◎	◎	◎	0.5
22	◎	◎	◎	c	0.5	1000	◎	◎	◎	0.5
23	◎	◎	◎	◎	1	1300	◎	◎	◎	0.5
24	◎	◎	◎	◎	◎	800	◎	◎	◎	1
25	◎	◎	◎	◎	◎	700	◎	◎	◎	1
26	◎	20	◎	◎	◎	1300	◎	◎	◎	0.5
27	◎	12	◎	◎	◎	1300	◎	◎	◎	0.5
		C	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	147.2

比 較 鋼	28	電気メッキによる Zn-Fe合金化メッキ鋼板	Fe 10 wt %	A	70	a	0.5	400	◎	◎	◎	0.5
	29	〃	〃	〃	〃	〃	1	600	◎	◎	◎	0.3
	30	〃	〃	〃	〃	b	〃	720	◎	◎	◎	0.5
	31	〃	〃	〃	〃	c	0.5	500	◎	◎	◎	0.5
	32	〃	〃	〃	〃	〃	1	800	◎	◎	◎	0.3
	33	〃	〃	B	〃	〃	〃	800	◎	◎	◎	0.3
	34	〃	〃	C	〃	〃	〃	800	◎	◎	◎	0.3
	35	〃	5	A	〃	〃	〃	400	◎	◎	◎	1.0
	36	〃	30	〃	〃	〃	〃	400	◎	◎	◎	1.0
	37	〃	50	〃	〃	〃	〃	400	◎	◎	◎	1.5
	38	電気亜鉛メッキ鋼板	〃	〃	20	〃	〃	<24	x	x	x	5
	39	〃	〃	〃	70	〃	〃	80	x	x	x	5
	40	〃	〃	B	20	〃	〃	<24	x	x	x	5
	41	〃	〃	〃	70	〃	〃	80	x	x	x	5
	42	〃	〃	C	20	〃	〃	<24	x	x	x	4
	43	〃	〃	〃	70	〃	〃	80	x	x	x	4
	44	〃	〃	リン酸塩処理	〃	〃	〃	<72	◎	◎	◎	5
	45	〃	〃	〃	〃	a	1	<24	◎	◎	◎	5
	46	〃	〃	リン酸塩処理	〃	〃	〃	<20	◎	◎	◎	5
	47	Zn-Ni合金化メッキ鋼板	Ni 5 wt %	A	70	〃	〃	130	△	x	△	2.5
	48	〃	12	〃	〃	〃	〃	150	△	x	△	2.0
	49	〃	20	〃	〃	〃	〃	180	△	x	△	3.0
鋼	50	電気メッキによる亜鉛・ 鉄合金化メッキ鋼板	Fe 5 wt %	〃	〃	〃	〃	60	○	△	△	1.0
	51	〃	10	〃	〃	〃	〃	100	○	○	○	<1.0
	52	〃	30	〃	〃	〃	〃	60	○	△	△	1.0
	53	〃	50	〃	〃	〃	〃	60	○	△	△	1.5

第 / 図

